

NICKEL - HYDROGEN SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2001273879 (A)

Publication date: 2001-10-05

Inventor(s): TSUKIASHI MASAHIKO; TAJIMA MICHIKO

Applicant(s): TOSHIBA BATTERY

Classification:

- international: **H01M2/16; H01M10/30; H01M2/16; H01M10/24; (IPC1-7): H01M2/16; H01M10/30**

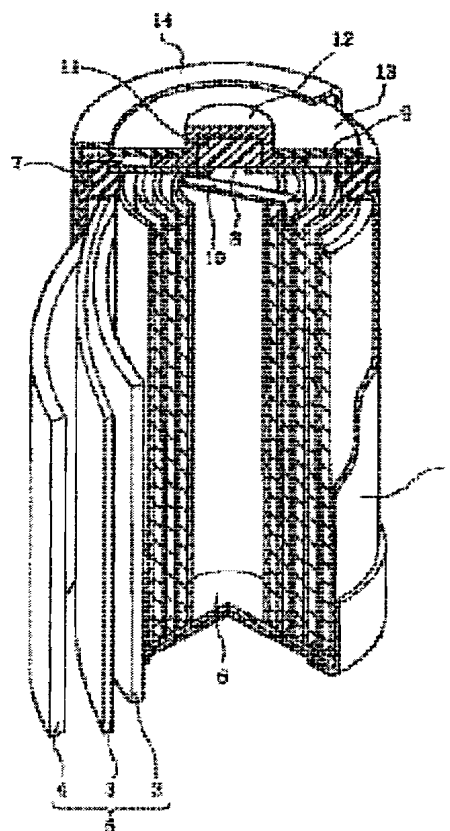
- European:

Application number: JP20000086230 20000327

Priority number(s): JP20000086230 20000327

Abstract of JP 2001273879 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nickel - hydrogen secondary battery which is superior in the self-discharge characteristic under a preservation at high temperatures. **SOLUTION:** After a charged or a discharged state of a battery obtained by sealing an electrode group 5 with interposed separator 3 formed of synthetic resin fibers between a positive electrode 2 and a negative electrode 4, together with alkaline electrolyte in a battery can 1, holes in the separator 3 have an average diameter not exceeding 50 μm , and the specific surface area of the separator 3 measured by the BET one point method using nitrogen is 0.5 to 5.0 meq/g.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-273879

(P2001-273879A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 2/16
10/30H 0 1 M 2/16
10/30G 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-86230 (P2000-86230)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 月脚 雅彦

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72) 発明者 田島 路子

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(74) 代理人 100090022

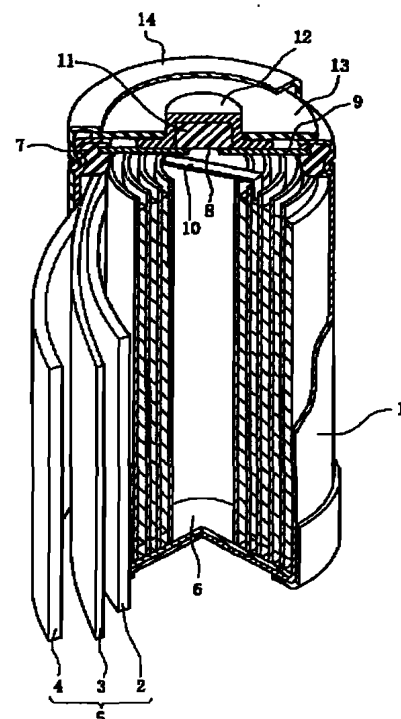
弁理士 長門 侃二 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル・水素二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温保存下における自己放電特性に優れたニッケル・水素二次電池を提供する。

【解決手段】 正極2と負極4との間に合成樹脂繊維からなるセパレータ3が介装されている電極群5をアルカリ電解液と共に電池缶1に封入した構造のニッケル・水素二次電池において、前記電池充放電後の状態における前記セパレータ3の平均孔径が50 μ m以下であるニッケル・水素二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極の間に合成樹脂繊維からなるセパレータが介装されている電極群をアルカリ電解液と共に電池缶に封入した構造のニッケル・水素二次電池において、前記電池充放電後の状態における前記セパレータの平均孔径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするニッケル・水素二次電池。

【請求項2】 窒素を用いたBET1点法で測定した前記セパレータの比表面積が、 $0.5\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1記載のニッケル・水素二次電池。

【請求項3】 前記セパレータが、親水基を有するビニルモノマーでグラフト共重合されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布であり、かつ、滴定法により求められるイオン交換量で表される前記グラフト共重合の割合が、 $0.2\sim 2.0\text{meq/g}$ である請求項1または2記載のニッケル・水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はニッケル・水素二次電池に関し、さらに詳しくは、高温保管時の自己放電特性に優れたニッケル・水素二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話や携帯型のノートパソコンのような各種電子機器のコードレス化、高機能化、小型化、軽量化の進展に伴い、その電源である二次電池に対しては高容量化の要望が高まっている。従来、これらの電子機器の電源としてはニッケル・カドミウム二次電池が主として使用されてきた。しかし、上記のような高容量化への要望の高まりに伴い、ニッケル・カドミウム二次電池よりもさらに高容量であるということから、最近では、ニッケル・水素二次電池が広く使用され始めている。

【0003】しかしながら、ニッケル・水素二次電池は、ニッケル・カドミウム二次電池よりも高容量であるとはいえ、充電状態で高温環境下に保管しておくとき自己放電を起こしやすいという問題がある。したがって、ニッケル・水素二次電池の使用環境が多様化して過酷な条件下で使用されることに対応して、このニッケル・水素二次電池には、高容量であることはもちろんのこと、自己放電特性の向上や充放電サイクル寿命特性の向上が強く求められている。

【0004】ところで、ニッケル・水素二次電池は、一般に水酸化ニッケルのようなニッケル化合物の粉末を担持する正極と、水素吸蔵合金の粉末を担持する負極との間に電気絶縁性でかつ保液性を備えたセパレータを介装して電極群を形成し、この電極群を負極端子を兼ねる電池缶の中に所定のアルカリ電解液と共に収容した後、この電池缶を封口した構造になっている。

【0005】このセパレータとしては、アルカリ電解液との濡れ性を確保するために、親水性が良好なポリアミ

ド繊維からなる不織布が従来より広く用いられている。しかしながら、このポリアミド繊維はアルカリ電解液中での加水分解によって例えば硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアのような不純物を生成し、この不純物が正極に生成した β -オキシ水酸化ニッケルを還元することにより、正極の自己放電反応を助長して電池の自己放電特性を劣化させるという欠点を有する。

【0006】このようなことから、セパレータの材料としては、前述したポリアミド繊維よりも耐酸化性に優れている繊維材料、例えばポリプロピレン繊維のようなポリオレフィン繊維やPTFE繊維のようなフッ素樹脂系の繊維を選定し、これらに親水化処理を施したものを使用する試みがなされている。親水化処理の具体例としては、例えばポリオレフィン繊維の不織布を陰イオン系、陽イオン系、非イオン系の界面活性剤で表面処理することなどがあげられる。

【0007】しかしながら、このようなセパレータは、電池に対する充放電時に表面の界面活性剤が離脱して親水性が低下し、その結果、充放電サイクル寿命特性の低下を招来するという問題がある。一方、ポリオレフィン繊維の不織布に、プラズマ処理、コロナ放電処理、スルホン化処理、アクリル酸グラフト処理などの処理を行うことにより親水基を外側から不織布に付加して、その不織布全体の表面の親水性を高め、自己放電特性の向上を図る試みがなされているが、これらの処理を行うだけでは、自己放電特性の向上は未だ十分であるとはいえない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のニッケル・水素二次電池における上記の問題を解決することにより、自己放電特性に優れたニッケル・水素二次電池の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために検討を重ねる中で、充放電後のセパレータの平均孔径に着目し、この平均孔径の値が所定の範囲にあるときに電池の自己放電特性が飛躍的に向上するとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明のニッケル・水素二次電池は、正極と負極の間に合成樹脂繊維からなるセパレータが介装されている電極群をアルカリ電解液と共に電池缶に封入した構造のニッケル・水素二次電池において、前記電池充放電後の状態における前記セパレータの平均孔径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。そして、前記セパレータの、窒素を用いたBET1点法で測定した比表面積が、 $0.5\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ であり、さらに、前記セパレータが、親水基を有するビニルモノマーでグラフト共重合されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布であり、かつ、滴定法により求められるイオン交換量で表される前記グラフト共重合の割合が、 0.2

～2.0 meq/gであることを好適とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のニッケル・水素二次電池は、セパレータとして後述する特定の物理的および化学的性質を有するものを用いることを除いては、従来より周知のニッケル・水素二次電池と異なることはない。まず、本発明のニッケル・水素二次電池の構造を、図1に示す円筒形ニッケル・水素二次電池を例にして説明する。

【0012】図1において、有底円筒形の電池缶1の中には、ニッケル極（正極）とセパレータ3と水素吸蔵合金電極（負極）4とを重ね合わせたシートを渦巻状に巻回してなる電極群5がアルカリ電解液（図示せず）とともに収容されている。そして、負極4は電極群5の最外側に配置されることにより電池缶1と電気的に接触し、また、電極群5の底部は電池缶1の底部に配置された絶縁板6の上に位置している。使用されるアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム（NaOH）と水酸化リチウム（LiOH）との混合液、水酸化カリウム（KOH）とLiOHとの混合液、NaOHとKOHとLiOHとの混合液などをあげることができる。

【0013】電池缶1の上部開口部の内側には、リング状の絶縁ガasket 7が配置され、この絶縁ガasket 7に周縁部が噛み込んだ状態で中央に穴8を有する円盤形状の第1封口板9が配置され、前記電池缶1の上部開口部を内側に縮径する加締加工を行うことにより、第1封口板9は絶縁ガasket 7を介して電池缶1の上部開口部を気密に封口している。

【0014】電極群5の上部には、リード端子10が付設され、このリード端子10は前述した第1封口板9の下面と溶接されている。そして、ゴム製の安全弁11が第1封口板9の中央孔8を塞ぐようにして配置され、さらに、それを覆うようにして帽子形状の正極端子12が第1封口板9に溶接されて電極群5が封入されている。

【0015】また、電池缶1の上部には、中央孔を有する絶縁材料の押さえ板13がこの中央孔から前記正極端子12のみを突出させた状態で配置され、さらに押さえ板13の周縁部、電池缶1の側面部と底面部とは外装チューブ14により被覆されている。なお、本発明の電池は上述したような円筒形に限定されるものではなく、例えば、ニッケル極とセパレータと負極とを交互に積層して直方体形状の電極群とし、これを角形の電池缶に収容して封入した構造の角形電池であってもよい。

【0016】ニッケル極（正極）2は概ね次のようにして製造される。すなわち、まず水酸化ニッケルのようなニッケル化合物の粉末に金属コバルト、コバルト酸化物、コバルト水酸化物のような導電材の粉末を混合した混合粉末、または、ニッケル化合物の粉末表面に前記導電材をコーティングした粉末と、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナト

リウム、ポリテトラフルオロエチレン、ヒドロキシプロピルメチルセルロースのような結着剤とを水で混練して粘稠なペーストを調製する。なお、用いる水酸化ニッケルには、Co、Cu、Zn、Al、Mn、Ca、Mg、Fe、Siのような元素が固溶していてもよい。

【0017】ついで、このペーストを例えばスポンジ状ニッケル基板、網状焼結金属繊維基板または不織布にニッケルめっきを施してなるフェルトめっき基板のような3次元網状構造の集電体に充填・塗布したのち前記ペーストを乾燥し、さらに続けて加圧成形して所定厚みの正極シートにする。なお、このときの集電体としては、パンチドメタルの開口部にバリを有する構造の2.5次元基板を用いることもできる。

【0018】負極4は、水素吸蔵合金粉末、結着剤、および必要に応じて例えばカーボンブラックのような導電材の所定量を、水で混練してなるペーストを集電体に充填・塗布したのち、乾燥、成形して製造することができる。このとき用いる水素吸蔵合金としては、格別限定されるものではなく、電気化学的に水素を吸蔵・放出できるものであればなんでもよい。具体的には、例えば、 LaNi_5 、 MmNi_5 （Mmはミッシュメタル）、 LmNi_5 （Lmはランタン富化ミッシュメタル）、またはNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bなどで置換した多元系系のもの；TiNi系、TiFe系、MgNi系またはそれらの混合系をあげることができる。とくに、式： $\text{LmNi}_x\text{Al}_y\text{A}_z$ （式中、AはAl、Coから選ばれる少なくとも1種であり、x、y、zは $4.8 \leq x+y+z \leq 5.4$ を満足する原子比を表す）で示される水素吸蔵合金は、充放電サイクル時における微粉化が抑制され、電池のサイクル寿命特性を向上する上で好適である。

【0019】負極4の製造に使用される結着剤としては、上記のニッケル極2の製造時に使用されるのと同様な高分子材料をあげることができ、集電体としては、例えばパンチドメタル、エキスパンドメタル、スポンジ状金属基板などの3次元網状構造のものをあげることができる。続いて、本発明の特徴であるセパレータについて説明する。

【0020】このセパレータ3は、合成樹脂繊維よりなり、このセパレータを電池に組み込んだ際の電池充放電後の状態における平均孔径は $50 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。なお、ここでいう充放電後の平均孔径とは、充電を0.1Cで16時間行い、0.2Cで電池電圧が1.0Vになるまで放電する容量試験に代表される条件下での充放電サイクルを最低1回行ったのちの電池を解体してセパレータを取り出し、そのセパレータを水洗・乾燥したのち、当該セパレータに対して、バブルポイント法を用いるJIS K3832の方法で測定したときの値のことである。

【0021】一般に、電極群の製造時における巻回張力

でセパレータは引っ張られることにより、その孔径は、巻回前よりも大きくなるものと考えられる。したがって、巻回前における平均孔径が大きいセパレータは、巻回時や電池内への組み込み時に、正極と負極間のショートを引き起こしやすくなり、また巻回後とそれに続く充放電の過程で、大径化したセパレータの隙間を通して負極からの水素が正極に到達しやすい状態になる。

【0022】しかしながら、電池充放電後の平均孔径が $50\mu\text{m}$ 以下のセパレータ、したがって、巻回前にはより平均孔径が小さいセパレータの場合は、適切なガス透過性と良好な機械的強度を有するため、当該セパレータを挟んで正負極を巻回して電極群を作製する際、正負極間のショートを防ぐと同時に、充電状態で貯蔵された場合でも、セパレータ中の電解液の分布状態が均一化され、結果として、負極から放出された水素ガスが正極に到達しにくくなるために、自己放電の発生が抑制されるものと考えられる。

【0023】以上のようなことから、電池に組み込まれる前の段階で、セパレータの平均孔径が $50\mu\text{m}$ であっても、電池作製時の巻回のストレスによって平均孔径が増加し $50\mu\text{m}$ を超える可能性があるため、あくまでも充放電後のセパレータの平均孔径を上記範囲に規定することが必要である。セパレータの充放電後の平均孔径が $50\mu\text{m}$ を超えると、このセパレータを挟んで正負極を巻回して電極群を作製する際、正負極間のショートを招くと共に、負極から放出された水素ガスが正極に到達しやすくなり、自己放電特性が低下する。なお、平均孔径が $30\mu\text{m}$ 程度で効果は概ね飽和に達し、さらに平均孔径が $5\mu\text{m}$ を下回ると電池反応に必要なイオン透過性ならびにガス透過性が低下する可能性があるため、好適な平均孔径は、 $5\sim 40\mu\text{m}$ の範囲である。

【0024】充放電後に平均孔径が $50\mu\text{m}$ 以下となるようなセパレータの平均孔径の制御は、例えば、セパレータ作製時の結晶性を高めるための熱処理温度、硬さや結着性を高める材質の選定、あるいは、繊維間ののり付け効果を高めるための処理（例えば、アクリル酸グラフト処理）などの諸条件を適宜選択することによりすることが可能となる。

【0025】そして、セパレータの構成材料である合成樹脂繊維の具体例としては、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維などのポリオレフィン繊維単体；ポリオレフィン繊維の表面がそれとは異種のポリオレフィン繊維で被覆されている芯鞘構造の複合繊維；互いに異種類のポリオレフィン繊維の分割構造になっている複合繊維などをあげることができる。また、PTFE繊維も使用することができるが、その場合には、例えばガラス繊維のような無機繊維を混在させることにより全体の機械的強度を高めることもできる。

【0026】さらに、セパレータは、窒素を用いたBET点法で測定したときの比表面積が $0.5\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$

$^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ より小さいセパレータを用いると、保液性が低下する可能性があり、逆に、比表面積が $5.0\text{m}^2/\text{g}$ より大きいセパレータを用いると、その引張強度が低くなるので保形性は低下し、電極群を製造する際の巻回時に、セパレータの破損などが生じやすくなる。セパレータとしてとくに好ましいのは、比表面積が $1.0\sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものである。

【0027】セパレータの形態としては、上記の繊維の不織布であることが好ましいが、アルカリ電解液の通液が可能である微孔性のプラスチックシートであってもよい。なお、不織布である場合には、上記の繊維を例えば乾式法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法などによって製造することができる。これらの方法のうち、スパンボンド法、メルトブロー法および分割法は上述した比表面積を増大できるため有利である。なお、不織布を作製する際には、材質により決定される温度と圧力で加熱プレス処理を行うことが好ましい。

【0028】また、セパレータの形態が不織布である場合、その目付量は $30\sim 70\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。目付量が $30\text{g}/\text{m}^2$ より小さい不織布は、セパレータとしての強度が低いため前述の電極群を製造する際の巻回時に破損する可能性もあり、逆に、 $70\text{g}/\text{m}^2$ より大きい場合には、電極群を製造したときの当該セパレータの占有体積が過大となって電極容量の低下を招くことになる。

【0029】そして、セパレータがポリオレフィン系樹脂繊維の不織布である場合、その不織布は、親水化処理を施されていることが好ましく、そのような親水化処理としては、例えばフッ素化処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、スルホン化処理、カルボキシル基などの親水基を有するビニルポリマーのグラフト共重合処理をあげることができる。

【0030】これらの親水化処理の中でも、とくに親水基を有するビニルポリマーのグラフト共重合処理は好ましいものである。ここで、親水基を有するビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸やメタクリル酸のエステル類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、スチレンスルホン酸、スチレンなどの直接酸または塩基と反応して塩を形成し得る官能基を有するもの、もしくはグラフト重合された後に加水分解して塩を形成し得る官能基を有するものをあげることができる。とくに、アクリル酸はビニルモノマーとして好適である。

【0031】上述したグラフト共重合は、不織布を親水性のビニルモノマーの溶液に浸漬して表面にビニルモノマーを塗布した後、紫外線、電子線、X線のような電離放射線に代表されるエネルギービームを照射することにより実施される。そして、このときのビニルモノマーのグラフト共重合割合は、以下に述べるような滴定法によ

り求められるイオン交換量で、0.2～2.0 meq/g (milli-equivalent per gram) であることが好ましい。

【0032】以下に、この滴定法について説明する。まず、試料（例えばポリオレフィン繊維からなる不織布をアクリル酸によりグラフト共重合したもの）0.5～1 gを100 mlのポリエチレン製広口ビンに取り、1 N-HCl溶液100 mlを加え、試料が浮き上がっている場合には完全に沈めた後、60℃の恒温槽に1時間保存する。

【0033】つづいて、上記の試料をイオン交換水200 mlが入ったビーカーに移し、ガラス棒で攪拌し、イオン交換水を取り替えながら洗浄液のpHが6～7になるまで洗浄する。試料の水切りを行い、ステンレス製バット上に広げ、100℃の乾燥器で1時間乾燥する。冷却後、得られた試料の重さを0.1 mgの精度で量り、1

00 mlのポリエチレン製広口ビンに移し、それに0.01 N-KOH溶液110 g±0.01 gを加える。一方、ブランク試料として同様に100 mlのポリエチレン製広口ビンに0.01 N-KOH溶液を110 g±0.01 g採取する。引き続き、これらの広口ビンに60℃の恒温槽に入れ、30分毎に軽く振り混ぜ、2時間保存する。これらの各広口ビンを軽く振り混ぜた後、試料をそれぞれ取り出し、室温になるまで放冷する。放冷後の試験溶液約100 gを200 mlのコニカルビーカに0.01 gの精度で量り取り、フェノールフタレインを指示薬とし、0.1 N-HCl溶液で中和滴定する。また、ブランク試験溶液も同様に操作して滴定する。このような滴定によりカリウムイオン交換量を下記数1に示す式により算出する。

【0034】

【数1】

$$I.E.C = \frac{T_2 \times S_1/S_2 - T_1}{W_1} \times \frac{E_1}{S_1} \times 0.1 \times F$$

【0035】ここで、

I. E. C. : カリウムイオン交換量 (meq/g)

T_1 : 試料溶液の滴定に要した0.1 N-HCl溶液の量 (ml)

T_2 : ブランク溶液の滴定に要した0.1 N-HCl溶液の量 (ml)

S_1 : 採取した試料溶液の重量 (g)

S_2 : 採取したブランク溶液の重量 (g)

W_1 : 乾燥後の試料の重量 (g)

E_1 : 添加した0.01 N-KOH溶液の重量 (g)

F : 0.1 N-HCl溶液のファクタ

このようにして算出された前記ビニルモノマーのイオン交換量が0.2 meq/g未満である場合には、不織布に対するグラフト共重合割合が小さくセパレータの保液性が低下する可能性がある。一方、イオン交換量が2.0 meq/gを超える場合には、二次電池を大電流放電した際の作動電圧が低下する可能性がある。

【0036】

【実施例】〈実施例1〉

(1) ニッケル極（正極）の作製

水酸化ニッケル粉末100重量部に対し、酸化コバルト粉末6.1重量部、ポリアクリル酸ナトリウム0.16重量部、ヒドロキシメチルセルロース0.06重量部、カルボキシメチルセルロース0.11重量部、PTFEディスパージョン（比重1.5、固形分含量60重量%）0.67重量部を混合し、さらに純水30重量部を添加し、全体を混練してペーストを調製した。このペーストをニッケルの発泡基板に充填し、乾燥した後ロール圧延を行って厚み0.6 mmのニッケル極（正極）を作製した。

【0037】(2) 水素吸蔵合金電極（負極）の作製

組成が $LmNi_{4.0}Co_{0.04}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ （LmはLa富化のミッシュメタル）の水素吸蔵合金を機械粉碎して200メッシュ（タイラー篩）下の粉末を得た。ついで、この粉末100重量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.3重量部、カルボキシメチルセルロース0.05重量部、カーボンブラック1.0重量部、PTFEディスパージョン（比重1.5、固形分含量60重量%）1.0重量部を配合し、全体を44重量部の水で混練してペーストを調製した。

【0038】このペーストをニッケルパンチドメタル（開口率45%）に塗布後乾燥し、さらにロール圧延して厚み0.3 mmの水素吸蔵合金電極（負極）を作製した。

(3) セパレータの作製

スパンボンド法により、繊維径10 μm、目付量が50 g/m²のポリプロピレン樹脂繊維から基布を作製した。しかるのち、この基布に対して加熱プレス処理を行い、厚さ0.15 mmの不織布を作製した。つづいて、この不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後取り出し、それに紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。このときのグラフト共重合割合は、前述したイオン交換量で0.8 meq/gであった。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥し、バブルポイント法での測定時に平均孔径20 μmのセパレータを得た。このセパレータのBET1点法で測定した比表面積は、2.0 m²/gであった。このセパレータ作製時の諸条件を表1にまとめて示した。

【0039】(4) 電池の組み立て

上記により得られたセパレータを前述の正極と負極との間に介装し、全体を渦巻状に巻回して電極群を作製した。このような電極群と7 NのKOHおよび1 NのLi

OHからなる電解液とを有底円筒状容器に収容して図1に示したような構造を有するAAAサイズの円筒形ニッケル・水素二次電池を組み立てた。

(5) 電池特性の評価

このようにして得られた電池に対し、20℃において公称容量に対して0.2Cで150%の充電を行った後、1Cで電池電圧が1.0Vになるまで放電する充放電サイクルを3回反復した。しかるのち、0.2Cで150%の充電を行い、その状態で60℃の恒温槽に3日間保管し、保管後に1Cで電池電圧が1.0Vになるまで放電を行い、そのときの残存容量を測定した。

【0040】電池の公称容量を C_0 、上記の残存容量を C_1 としたとき、次式： $100 \times C_1 / C_0$ (%) により容量残存率 (%) を算出し、その経時変化を図2に示した。ついで、この電池を分解してセパレータを取り出し、水洗乾燥後上記と同様にバブルポイント法にて平均孔径を測定したところ、変化は見られず20 μ mであった。

【0041】〈実施例2〉セパレータとして下記に述べるものを使用した以外は、上記実施例1と同様にして円筒形ニッケル・水素二次電池を組み立てた。スパンボンド法により、繊維径10 μ m、目付量が50g/m²のポリプロピレン樹脂繊維から基布を作製した。しかるのち、この基布に対して加熱プレス処理を行い、厚さ0.200mmの不織布を作製した。つづいて、この不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。グラフト共重合割合および比表面積は表1に示した通りであった。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥し、バブルポイント法で測定したところ、平均孔径23 μ mのセパレータを得た。

【0042】このセパレータを電池に組み込み、実施例1と同様の条件で充放電を行った後、電池から取り出して平均孔径を測定したところ、38 μ mであった。得られた電池に対して、上記と同様に特性評価を行い、容量残存率を算出してその経時変化を図2に示した。

〈実施例3〉セパレータとして下記に述べるものを使用した以外は、上記実施例1と同様にして円筒形ニッケル・水素二次電池を組み立てた。

【0043】ポリプロピレン樹脂繊維とポリエチレン樹脂繊維が互いに隣接して配列された繊維径20 μ m、目

付量が58g/m²の基布を湿式法により作製した。しかるのち、この基布に対して加熱プレス処理を行い、厚さ0.16mmの不織布を作製した。つづいて、この不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。グラフト共重合割合および比表面積は表1に示した通りであった。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥し、バブルポイント法で測定したところ、平均孔径25 μ mのセパレータを得た。

【0044】このセパレータを電池に組み込み、実施例1と同様の条件で充放電を行った後、電池から取り出して平均孔径を測定したところ、30 μ mであった。得られた電池に対して、上記と同様に特性評価を行い、容量残存率を算出し、その経時変化を図2に示した。

〈実施例4、5〉ポリプロピレン樹脂繊維の基布から作製した不織布にグラフト共重合処理をした際のグラフト共重合割合を、表1に示したように変化させたこと以外は、上記実施例1と同様にしてセパレータを作製し、同様の条件で特性評価を行い、容量残存率を算出して、その経時変化を図2に示した。

【0045】〈比較例1〉セパレータとして下記に述べるものを使用した以外は、上記実施例1と同様にして円筒形ニッケル・水素二次電池を組み立てた。ポリプロピレン樹脂繊維とポリエチレン樹脂繊維が互いに隣接して配列された繊維径20 μ m、目付量が58g/m²の基布を湿式法により作製した。しかるのち、この基布に対して加熱プレス処理を行わずに、厚さ調整を行い、厚さ0.20mmの不織布を作製した。つづいて、この不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。グラフト共重合割合および比表面積は表1に示した通りであった。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥し、バブルポイント法で測定したところ、平均孔径30 μ mのセパレータを得た。

【0046】このセパレータを電池に組み込み、実施例1と同様の条件で充放電を行った後、電池から取り出して平均孔径を測定したところ、52 μ mであった。得られた電池に対して、上記と同様に特性評価を行い、容量残存率を算出してその経時変化を図2に示した。

【0047】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
セパレータ	繊維材料	ポリプロピレン	ポリプロピレン	ポリプロピレン/ ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリプロピレン	ポリプロピレン/ ポリエチレン
	繊維径 (μ m)	10	10	20	10	10	20
	目付量 (g/m ²)	50	50	58	50	50	58
	イオン交換量 (meq/g) (グラフト共重合割合)	0.8	0.8	0.8	1.2	0.6	0.8
	比表面積 (m ² /g)	2.0	2.0	1.2	2.0	2.0	1.2
	平均孔径 (μ m)	20	23	25	20	20	30
	充放電前	20	23	25	20	20	30
	充放電後	20	38	30	20	20	52

【0048】表1に示した結果からも明らかなように、充放電終了後の平均孔径が $50\mu\text{m}$ 以下であるセパレータを組み込んだ電池（実施例1～3）は、平均孔径が $50\mu\text{m}$ を超えるセパレータを組み込んだ電池（比較例1）に比べて容量残存率が高く、高温保管時における自己放電特性が向上していることが確認された。

【0049】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のニッケル・水素二次電池は、とくに高温保管時の自己放電特性が良好であるため、高温下で長期保存しても高い容量残存率を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のニッケル・水素二次電池の構造を示す一部切欠斜視図である。

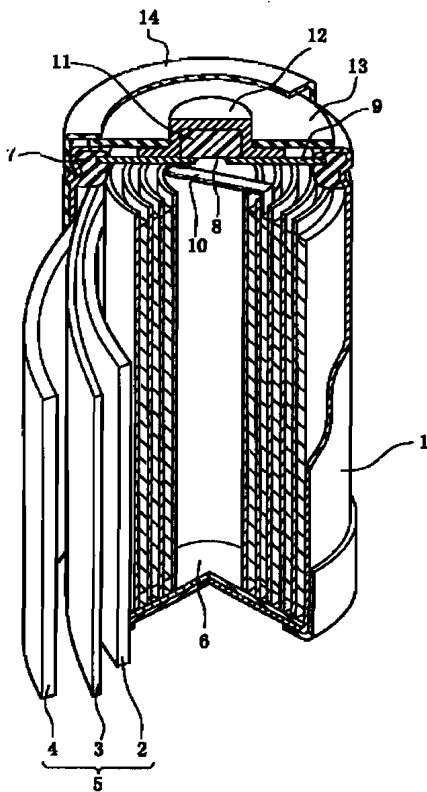
【図2】実施例で製造したニッケル・水素二次電池の高温下における長期保存時の容量残存率の経時変化を示す

グラフである。

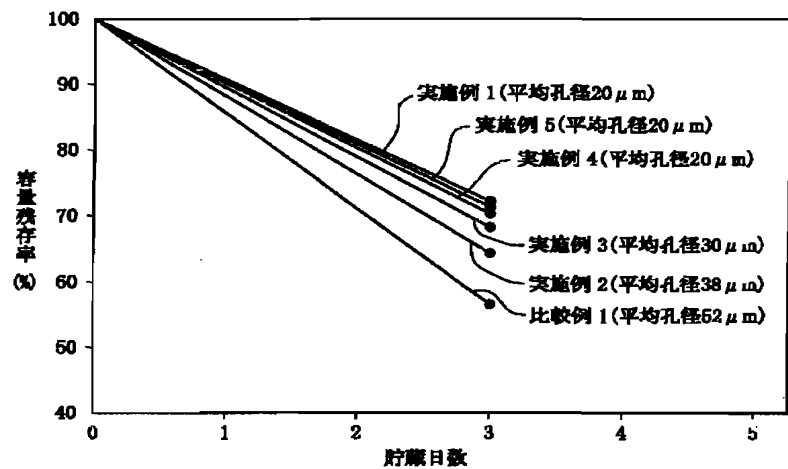
【符号の説明】

- 1 電池缶
- 2 ニッケル極（正極）
- 3 セパレータ
- 4 水素吸蔵合金電極（負極）
- 5 電極群
- 6 絶縁板
- 7 絶縁ガasket
- 8 孔
- 9 第1封口板
- 10 リード端子
- 11 安全弁
- 12 正極端子
- 13 押さえ板
- 14 外装チューブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 BB20 CC02 EE04 EE16 HH03
HH04 HH07
5H028 AA01 AA05 BB11 CC08 CC12
EE01 EE05 EE06 HH00 HH05